

学校编码: 10384

分类号

密级

学 号: B200234019

UDC

学 位 论 文

海洋中痕量二甲基有机硫化物的分析方法  
及其应用研究

Development of Analytical Methods of Trace Marine  
Dimethylated Sulfur Compounds and Its Applications

金 晓 英

指 导 教 师 : 袁东星 教授

申 请 学 位 级 别 : 博士

专 业 名 称 : 环境科学

论 文 提 交 日 期 : 2005.7

论 文 答 辩 日 期 : 2005.8.18

学 位 授 予 单 位 : 厦门大学

答辩委员会主席: 戴民汉 教授

评阅人: 胡 敏 教授

刘维屏 教授

孙红文 教授

杨桂朋 教授

张曼平 教授

2005 年 8 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的  
研究成果。本人在论文写作中参考的其它个人或集体的研  
究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担  
由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦門大學

目 录

摘 要..... I

ABSTRACT..... V

缩略语表..... X

第 1 章 绪论..... 1

    1.1 海洋中 DMS 的产生及迁移转化..... 1

        1.1.1 DMS 的前体—二甲基巯基丙酸 DMSP 在藻细胞内的合成..... 1

        1.1.2 DMSP 在藻细胞中的作用..... 3

        1.1.3 DMSP 在海洋浮游生物食物链中的作用..... 5

        1.1.4 影响藻细胞中 DMSP 含量的主要因素..... 5

        1.1.5 DMSP 的降解及 DMS 的释放..... 8

        1.1.6 海水中 DMS 的去除途径..... 10

        1.1.7 海洋中的 DMSO..... 12

    1.2 海洋 DMS 的释放对全球气候及酸雨形成的影响..... 14

        1.2.1 DMS 对气候变化的影响..... 14

        1.2.2 DMS 对雨水天然酸性的贡献..... 15

    1.3 海水中 DMS、DMSP 和 DMSO 的测定方法..... 16

        1.3.1 DMS 的测定预处理方法..... 16

        1.3.2 DMSP 的测定方法..... 21

        1.3.3 DMSO 的测定方法..... 21

    1.4 海区 DMS、DMSP 和 DMSO 的研究现状..... 24

        1.4.1 国际研究现状..... 24

        1.4.2 国内研究现状..... 28

    1.5 本课题的提出..... 29

        1.5.1 立题背景..... 29

        1.5.2 研究目的..... 29

        1.5.3 研究内容..... 29

第 1 章参考文献..... 30

第 2 章 海水样品中 DMS 分析方法的建立..... 44

    2.1 引言..... 44

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 2.2 实验部分 .....                    | 45 |
| 2.2.1 仪器和试剂 .....                 | 45 |
| 2.2.2 气相色谱参数 .....                | 46 |
| 2.2.3 DMS 分析步骤 .....              | 46 |
| 2.3 结果与讨论 .....                   | 47 |
| 2.3.1 萃取纤维的选择 .....               | 47 |
| 2.3.2 萃取时间的选择 .....               | 48 |
| 2.3.3 离子强度对 DMS 顶空萃取效果的影响 .....   | 49 |
| 2.3.4 方法的线性范围、相对标准偏差和检出限 .....    | 50 |
| 2.3.5 磁力搅拌、水浴加热和静态顶空萃取方法的比较 ..... | 50 |
| 2.3.6 SPME 法与 P&T 法的比较 .....      | 52 |
| 2.4 本章小结 .....                    | 56 |
| 第 2 章参考文献 .....                   | 57 |
| 第 3 章 海水和海藻细胞中 DMSP 分析方法的建立 ..... | 59 |
| 3.1 引言 .....                      | 59 |
| 3.2 实验部分 .....                    | 60 |
| 3.2.1 仪器和试剂 .....                 | 60 |
| 3.2.2 气相色谱参数 .....                | 60 |
| 3.2.3 DMS 和 DMSP 分析步骤 .....       | 60 |
| 3.3 结果与讨论 .....                   | 61 |
| 3.3.1 微波辐射时间对 DMSP 碱解的影响 .....    | 61 |
| 3.3.2 萃取时间的选择 .....               | 63 |
| 3.3.3 方法的线性范围、相对标准偏差和检出限 .....    | 63 |
| 3.4 本章小结 .....                    | 64 |
| 第 3 章参考文献 .....                   | 64 |
| 第 4 章 海水中 DMSO 的分析方法的建立 .....     | 66 |
| 4.1 引言 .....                      | 66 |
| 4.2 实验部分 .....                    | 67 |
| 4.2.1 仪器和试剂 .....                 | 67 |
| 4.2.2 气相色谱参数 .....                | 68 |
| 4.2.3 DMSO 分析步骤 .....             | 68 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.3 结果与讨论                                 | 68  |
| 4.3.1 DMSO 还原条件的优化                        | 68  |
| 4.3.2 NaCl 含量对萃取效率的影响                     | 70  |
| 4.3.3 萃取时间的选择                             | 71  |
| 4.3.4 方法的线性范围、相对标准偏差和检出限                  | 72  |
| 4.3.5 同一海水样品中 DMS—DMSP—DMSO 的顺序测定         | 72  |
| 4.4 本章小结                                  | 74  |
| 第 4 章参考文献                                 | 75  |
| 第 5 章 四种海洋浮游微藻生长周期内产生的 DMS 和 DMSP 监测      | 77  |
| 5.1 引言                                    | 77  |
| 5.2 实验部分                                  | 78  |
| 5.2.1 仪器和试剂                               | 78  |
| 5.2.2 气相色谱参数                              | 78  |
| 5.2.3 分析步骤                                | 78  |
| 5.3 结果与讨论                                 | 80  |
| 5.3.1 不同生长时期里四种微藻的种群动态变化                  | 80  |
| 5.3.2 不同生长时期里四种微藻 DMSP 的动态                | 81  |
| 5.3.3 四种微藻在指数生长期和稳定生长期前期 DMSP 产量的差异       | 82  |
| 5.3.4 不同生长时期里四种微藻培养液中 DMS 的释放             | 84  |
| 5.4 本章小结                                  | 88  |
| 第 5 章参考文献                                 | 89  |
| 第 6 章 厦门海域不同季节表层海水中 DMS 分布调查              | 91  |
| 6.1 引言                                    | 91  |
| 6.2 实验部分                                  | 92  |
| 6.2.1 采样站位和样品采集                           | 92  |
| 6.2.2 样品分析方法                              | 93  |
| 6.3 结果与讨论                                 | 94  |
| 6.3.1 厦门海域表层海水中 DMS 的不同季节分布               | 94  |
| 6.3.2 厦门海域表层海水中 DMS 的水平分布                 | 97  |
| 6.3.3 厦门海域表层海水中 DMS 浓度与 Chl- <i>a</i> 的关系 | 99  |
| 6.3.4 厦门海域表层海水中 DMS 浓度与其它环境因子的关系          | 101 |

6.4 本章小结 ..... 104

第 6 章参考文献 ..... 104

第 7 章 九龙江口—厦门西海域表层水体中 DMS、DMSP 和 DMSO 的分布研究 ..... 107

7.1 引言 ..... 107

7.2 实验部分 ..... 108

7.2.1 采样站位和样品采集 ..... 108

7.2.2 样品分析方法 ..... 110

7.3 结果与讨论 ..... 111

7.3.1 九龙江口—厦门西海域表层水体中浮游植物群落组成 ..... 111

7.3.2 九龙江口—厦门西海域表层水体中的 DMS、DMSP 和 DMSO ..... 113

7.3.3 九龙江口盐度梯度下 DMS、DMSP 和 DMSO 的分布 ..... 119

7.3.4 九龙江口盐度梯度下 DMS 与 DMSPd 的关系 ..... 121

7.3.5 九龙江口盐度梯度下 DMSO 与 DMS、DMSO 与 DMSPp 的关系 ..... 123

7.4 本章小结 ..... 125

第 7 章参考文献 ..... 126

结 语 ..... 129

攻读博士学位期间发表的论文 ..... 131

致 谢 ..... 132

# Table of Contents

|  |    |
|--|----|
| <b>ABSTRACT (in Chinese)</b> .....   | I  |
| <b>ABSTRACT (in English)</b> .....   | IV |
| <b>Abbreviation</b> .....  | X  |
| <b>Chapter 1 Preface</b> .....   | 1  |
| 1.1 Production of DMS in the ocean and DMS transport - transformation<br>..... | 1  |
| 1.1.1 DMSP, the precursor of DMS produced by phytoplankton.....                | 1  |
| 1.1.2 Functions of DMSP in marine phytoplankton.....                           | 3  |
| 1.1.3 The roles of DMSP in marine food-web.....                                | 5  |
| 1.1.4 Factors affecting phytoplankton production of DMSP.....                  | 5  |
| 1.1.5 Degradation of DMSP and production of DMS.....                           | 8  |
| 1.1.6 The removal of DMS from seawater.....                                    | 10 |
| 1.1.7 DMSO in the ocean.....   | 12 |
| 1.2 The effects of DMS emission on global climate and acid rain.....           | 14 |
| 1.2.1 Global climate change.....   | 14 |
| 1.2.2 Contribution to acidity of rain.....                                     | 15 |
| 1.3 Analyses of DMS, DMSP and DMSO in seawater.....                            | 16 |
| 1.3.1 The pretreatment methods of DMS.....                                     | 16 |
| 1.3.2 The determination of DMSP.....   | 21 |
| 1.3.3 The determination of DMSO.....   | 21 |
| 1.4 Current status of study on DMS, DMSP and DMSO in the ocean.....            | 24 |
| 1.4.1 Current status of international study.....                               | 24 |
| 1.4.2 Current status of domestic study.....                                    | 28 |
| 1.5 Objectives of this research.....   | 29 |



|  |           |
|--|-----------|
| 1.5.1 Research objectives.....   | 29        |
| 1.5.2 Research interests.....  | 29        |
| 1.5.3 Research contents.....   | 29        |
| <b>References for chapter 1.....</b>   | <b>30</b> |
| <b>Chapter 2 Development of analytical method for DMS in seawater samples.....</b>                       | <b>44</b> |
| 2.1 Introduction.....  | 44        |
| 2.2 Experimentals.....   | 45        |
| 2.2.1 Instruments and reagents.....  | 46        |
| 2.2.2 GC parameters.....   | 46        |
| 2.2.3 Procedures of DMS analysis.....  | 46        |
| 2.3 Results and discussion.....  | 47        |
| 2.3.1 Selection of SPME fibers.....  | 47        |
| 2.3.2 The optimization of headspace SPME sampling time.....  | 47        |
| 2.3.3 The effect of ionic strength on DMS extraction.....  | 48        |
| 2.3.4 Calibration curve, RSD and method detection limit.....   | 49        |
| 2.3.5 Comparison of HSSPME coupled with magnetic-stirring, water bath and static extraction methods..... | 50        |
| 2.3.6 Comparison of SPME and P&T methods.....  | 52        |
| 2.4 Summary of this chapter.....   | 56        |
| <b>References for chapter 2.....</b>   | <b>57</b> |
| <b>Chapter 3 Development of analytical method for DMSP in seawater and algal samples.....</b>            | <b>59</b> |
| 3.1 Introduction.....  | 59        |
| 3.2 Experimentals.....   | 60        |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.2.1 Instruments and reagents.....   | 60        |
| 3.2.2 GC parameters.....  | 60        |
| 3.2.3 Procedures of DMS and DMSP analyses.....                                      | 60        |
| 3.3 Results and discussion.....   | 61        |
| 3.3.1 The effect of microwave irradiation time on alkaline hydrolysis.....          | 61        |
| 3.3.2 The optimization of headspace SPME sampling time.....                         | 63        |
| 3.3.3 Calibration curve, RSD and method detection limit.....                        | 63        |
| 3.4 Summary of this chapter.....  | 64        |
| References for chapter 3.....   | 64        |
| <b>Chapter 4 Development of analytical method for DMSO in seawater samples.....</b> | <b>66</b> |
| 4.1 Introduction.....   | 66        |
| 4.2 Experimentals.....  | 67        |
| 4.2.1 Instruments and reagents.....   | 67        |
| 4.2.2 GC parameters.....  | 68        |
| 4.2.3 Procedures of DMSO analysis.....  | 68        |
| 4.3 Results and discussion.....   | 68        |
| 4.3.1 Optimization of DMSO reduction conditions.....                                | 68        |
| 4.3.2 The effect of NaCl concentration on SPME extraction.....                      | 70        |
| 4.3.3 The optimization of headspace SPME sampling time.....                         | 71        |
| 4.3.4 Calibration curve, RSD and method detection limit.....                        | 72        |
| 4.3.5 Sequential analyses of DMS, DMSP and DMSO in seawater samples.....            | 72        |
| 4.4 Summary of this chapter.....  | 74        |
| <b>References for chapter 4.....</b>  | <b>75</b> |
| <b>Chapter 5 Monitoring of DMS and DMSP produced by four unicellular</b>            |           |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>algae species during their growth periods .....</b>   | <b>77</b> |
| 5.1 Introduction.....  | 77        |
| 5.2 Experimentals.....   | 78        |
| 5.2.1 Instruments and reagents.....  | 78        |
| 5.2.2 GC parameters.....   | 78        |
| 5.2.3 Procedures of DMS, DMSP and Chl- <i>a</i> analyses.....  | 78        |
| 5.3 Results and discussion.....  | 80        |
| 5.3.1 Growth population of algal within different stages.....  | 80        |
| 5.3.2 DMSP concentrations in algal cultures within different stages.....   | 81        |
| 5.3.3 Difference of DMSP production in algal cultures within exponential and early stationary growth stages..... | 82        |
| 5.3.4 DMS concentrations in algal cultures within different stages.....  | 84        |
| 5.4 Summary of this chapter.....   | 88        |
| <b>References for chapter 5.....</b>   | <b>89</b> |
| <b>Chapter 6 Distribution of DMS in the surface waters of Xiamen Seas in different seasons .....</b>             | <b>91</b> |
| 6.1 Introduction.....  | 91        |
| 6.2 Experimentals.....   | 92        |
| 6.2.1 Sampling stations and sample collection.....   | 92        |
| 6.2.2 Sample analysis.....   | 93        |
| 6.3 Results and discussion.....  | 94        |
| 6.3.1 Seasonal variations of DMS in Xiamen surface seawaters.....  | 94        |
| 6.3.2 Horizontal variations of DMS in Xiamen surface seawaters.....  | 97        |
| 6.3.3 Correlations of DMS with chl- <i>a</i> .....   | 99        |
| 6.3.4 Relationship between DMS concentration and other environmental   |           |

|   |            |
|---|------------|
| factors.....  | 101        |
| 6.4 Summary of this chapter.....  | 104        |
| <b>References for chapter 6.....</b>  | <b>104</b> |
| <b>Chapter 7 Distribution of DMS、DMSP and DMSO in the surface waters<br/>of Jiulong estuary and Xiamen Western Sea.....</b> | <b>107</b> |
| 7.1 Introduction.....   | 107        |
| 7.2 Experimentals.....  | 108        |
| 7.2.1 Sampling stations and sample collection.....  | 108        |
| 7.2.2 Sample analysis.....  | 110        |
| 7.3 Results and discussion.....   | 111        |
| 7.3.1 Composition of major phytoplankton of Jiulong estuary and Xiamen<br>Western Sea surface water.....                    | 111        |
| 7.3.2 DMS、DMSP and DMSO in the surface waters of Jiulong estuary and<br>Xiamen Western Sea.....                             | 113        |
| 7.3.3 Distribution of DMS, DMSP and DMSO in Jiulong estuary surface water<br>as the salinity changes.....                   | 119        |
| 7.3.4 Relationship between DMS and DMSPd in Jiulong estuary surface water<br>.....  | 121        |
| 7.3.5 Relationship between DMSO and DMS, DMSO and DMSPp in Jiulong<br>estuary surface water.....                            | 123        |
| 7.4 Summary of this chapter.....  | 125        |
| <b>References for chapter 7.....</b>  | <b>126</b> |
| <b>Conclusions and perspectives.....</b>  | <b>129</b> |
| <b>Published articles.....</b>  | <b>131</b> |
| <b>Acknowledgements.....</b>  | <b>132</b> |

厦門大學

## 摘 要

二甲基硫（dimethylsulfide，DMS）、二甲基巯基丙酸（dimethylsulfoniopropionate，DMSP）和二甲基亚砷（dimethylsulfoxide，DMSO）是海洋硫循环中的三个重要二甲基有机硫化物。本论文针对现有分析方法的不足，建立发展了海洋中 DMS、DMSP 和 DMSO 的快速简便分析方法，并应用于实验室培养藻类生长周期内的 DMS 和 DMSP 监测以及厦门海域二甲基有机硫化物的分布研究。研究的主要内容和结果包括以下几个方面：

### 1. 海水样品中 DMS 分析方法的建立

建立了海水中 DMS 的磁力搅拌—顶空固相微萃取（HSSPME）—气相色谱（GC）分析方法。实验表明：75 $\mu$ m Carboxen/Polydimethylsiloxane（CAR/PDMS）纤维萃取 DMS 最为合适；离子强度的提高对水样中的 DMS 有促挥发作用。150mL 的顶空瓶中，样品体积为 40mL，加入饱和 NaCl 溶液 40mL，HSSPME 萃取 25min 即达到萃取平衡。在优化的条件下，方法的线性范围为 0.005—0.5ng·mL<sup>-1</sup>（ $R^2=0.9999$ ），检出限为 0.002ng·mL<sup>-1</sup>，方法测定限为 0.01ng·mL<sup>-1</sup>，相对标准偏差（RSD）为 3.39%。本方法的灵敏度高，重现性好，简单方便。

### 2. 海水和海藻细胞中 DMSP 分析方法的建立

建立了海水和藻细胞中 DMSP 的微波碱解—HSSPME—GC 分析方法。在 45mL 顶空瓶加入 20mL 水样，NaOH 的浓度为 1mol·L<sup>-1</sup>，在 200W 微波功率下碱解 5min，DMSP 能完全转化为 DMS。随后用 HSSPME—GC 法分析，萃取时间选择 30min。方法的线性范围为 0.01—0.5ng·mL<sup>-1</sup>（ $R^2=0.9999$ ），检出限为 0.005ng·mL<sup>-1</sup>，RSD 为 3.77%。本方法突出的优

点是测定速度快。

### 3. 海水中 DMSO 分析方法的建立

建立了海水样品中 DMSO 的  $\text{NaBH}_4$  还原衍生—HSSPME—GC 分析方法。先用  $\text{NaBH}_4$  将 DMSO 还原为 DMS 后, 同样用 HSSPME—GC 法分析。优化条件下, 每 20mL 样品的  $\text{NaBH}_4$  用量为 0.04g, 1:1 (V/V) HCl 用量为 35 $\mu\text{L}$ 。加入 NaCl 可促进 DMS 的挥发, 提高萃取效率。NaCl 的加入量 5g, 萃取时间为 30min 时, 方法的线性范围为 0.005—0.4 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  ( $R^2=0.9922$ ), 检出限为 0.003 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ , RSD 为 7.49%。

上述三种方法之结合, 发展出同一海水样品中 DMS—DMSP—DMSO 的顺序测定方法, 即将 20mL 海水样品置于 45mL 顶空瓶中, 以 HSSPME 法萃取 DMS, 并用 GC 分析。随后水样经氮气曝气去除残留的 DMS。接着加入固体 NaOH, 微波碱解 5min, 冷却后, 测定由 DMSP 碱解生成的 DMS。将水样中和后, 同样曝气去除残留的 DMS。最后采用  $\text{NaBH}_4$  在 HCl 存在下还原水样中的 DMSO, 测定还原生成的 DMS。样品中不外添加 NaCl, 萃取 15min 即能满足近岸海水的检测要求。所建立的方法简便快速, 样品用量少, 所需设备相对简单, 适用于同一海水样品中 DMS—DMSP—DMSO 的快速顺序测定。

### 4. 四种海洋浮游微藻生长周期内产生的 DMS 和 DMSP 监测

选择 4 种常见赤潮藻—东海原甲藻 (*Prorocentrum donghaiense*)、锥状施氏藻 (*Scrippsiella trochoidea*)、棕囊藻 (*Phaeocystis* sp.) 和塔马亚历山大藻 (*Alexandrium tamarense*) 为研究对象, 采用已建立的 DMS 和 DMSP 快速分析方法, 监测了 4 种海洋微藻生长周期内 DMS 和 DMSP 的产生情况, 探讨 DMS 和 DMSP 生成量随生长期变化的特点。结果发现, 4 种微藻细胞中 DMSP 的含量存在差异, 甲藻纲的 3 种微藻 (东海原甲藻、锥状施氏藻和塔马亚历山大藻) 单位生物量的 DMSP 产量均比金藻纲的棕

囊藻高；在 4 种微藻的指数生长期和稳定生长期前期，藻细胞中 DMSP 的含量与微藻的生物量具有及其显著的相关性；不同生长阶段的微藻 DMS 的释放量不同，DMS 的大量释放出现在微藻的衰老期（塔马亚历山大藻出现在稳定生长期后期）。东海原甲藻和塔马亚历山大藻大量释放 DMS 的持续时间短；锥状施氏藻和棕囊藻的释放持续时间较长。

## 5. 厦门海域春季—冬季表层海水中 DMS 分布调查

采用本研究建立的 DMS 分析方法，测定了厦门海域春季和冬季 20 个站位表层海水中的 DMS 含量，分析了 DMS 的分布情况，探讨了该海域 DMS 的产生与某些海洋环境因子之间的关系。厦门海域表层海水中的 DMS 含量随季节变化明显，春季为  $0.65 - 40.69 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，平均浓度为  $12.83 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；冬季为  $0.80 - 11.09 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，平均浓度为  $4.49 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。整个厦门海域中，不论在春季还是冬季，西海域 DMS 的含量均为最高。厦门海域 DMS 和 Chl-*a* 的含量不存在显著的相关性。厦门海域 DMS 浓度与水温之间并无显著相关性；而 DMS 浓度与盐度存在较显著的负相关，春季和冬季两者的相关性分别为 0.599 ( $p < 0.01$ ) 和 0.812 ( $p < 0.001$ )。

## 6. 九龙江口—厦门西海域表层水体中 DMS、DMSP 和 DMSO 分布研究

测定了秋季和春季九龙江口—西海域表层水体中 DMS、DMSP、DMSO 和 DMSPp 的含量。分析了表层水体中 DMS、DMSP、DMSO 和 DMSPp 的分布情况及其相互关系，探讨了不同盐度梯度下九龙江河口区和高生产力的西海域表层水体中浮游植物、营养盐、盐度和温度等对 DMS、DMSP、DMSO 和 DMSPp 含量的影响。结果表明：（1）九龙江口—西海域表层水体中浮游植物优势种是硅藻；春季隐藻对生物量的贡献较秋季有较大增加，甲藻的贡献略微有增加。（2）九龙江口—西海域秋季表层水体中 DMS、DMSP 和 DMSO 含量均是春季高于秋季；盐度大于 15 的表层水体中 DMS、DMSP、DMSO 的平均含量、DMS:Chl-*a* 和 DMSPp:Chl-*a* 的平均比值均大



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

廈門大學博碩士論文